

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-089747

(43)Date of publication of application : 03.04.2001

(51)Int.Cl.

C09K 3/14  
B24B 37/00  
C09K 13/00  
H01L 21/304

(21)Application number : 11-266049

(71)Applicant : FUJIMI INC

(22)Date of filing : 20.09.1999

(72)Inventor : INA KATSUYOSHI  
KITAMURA TADAHIRO

## (54) COMPOSITION FOR POLISHING AND METHOD OF POLISHING

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a composition for polishing capable of polishing a tantalum-containing compound at a high polishing rate and scarcely corroding the copper surface after polishing and to provide a method of polishing by which a dishing can be suppressed.

SOLUTION: This composition for polishing comprises an abrasive material oxalic acid an ethylenediamine derivative, a benzotriazole derivative and water without containing an oxidizing agent. Furthermore, the composition for polishing comprises the abrasive material, oxalic acid, ethylenediamine derivative, benzotriazole derivative, water and hydrogen peroxide. The method of polishing for forming copper wirings relates to the production of semiconductor devices and comprises polishing and removing all the copper film to be removed with the composition for polishing containing the hydrogen peroxide as a second polishing step and polishing and removing all the barrier film to be removed with the composition for polishing without containing the hydrogen peroxide as a third polishing step in the method of polishing comprising completing the polishing just prior to reaching the barrier film and leaving a small quantity of the copper film in a first polishing step and then polishing the remaining copper film and the barrier film in the second and third polishing steps.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開 2001-89747

(P 2001-89747A)

(43) 公開日 平成13年4月3日(2001.4.3)

(51) Int. Cl. 7	識別記号	F I	テ-マ-ト (参考)
C 0 9 K 3/14	5 5 0	C 0 9 K 3/14 5 5 0	D 3C058
			5 5 0 Z
B 2 4 B 37/00		B 2 4 B 37/00	H
C 0 9 K 13/00		C 0 9 K 13/00	
H 0 1 L 21/304	6 2 2	H 0 1 L 21/304 6 2 2	D
審査請求 未請求 請求項の数 2 1	O L		(全 1 1 頁)

(21) 出願番号 特願平11-266049

(22) 出願日 平成11年9月20日(1999.9.20)

(71) 出願人 000236702

株式会社フジミインコーポレーテッド

愛知県西春日井郡西枇杷島町地領2丁目1番地の1

(72) 発明者 伊奈 克芳

愛知県西春日井郡西枇杷島町地領2丁目1番地の1 株式会社フジミインコーポレーテッド内

(74) 代理人 100061273

弁理士 佐々木 宗治 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 研磨用組成物および研磨方法

(57) 【要約】

【課題】 タンタル含有化合物を大きな研磨速度で研磨することができ、且つ研磨後銅表面が腐食され難い研磨用組成物を提供し、また、ディッシングが極力抑制可能な研磨方法を提供する。

【解決手段】 研磨材、シュウ酸、エチレンジアミン誘導体、ベンゾトリアゾール誘導体および水を含み、且つ、酸化剤を含まないことを特徴とする研磨用組成物、および、研磨材、シュウ酸、エチレンジアミン誘導体、ベンゾトリアゾール誘導体、水および過酸化水素を含んでなる研磨用組成物。また、半導体装置製造に係り、第1研磨ではバリア膜に達する直前で研磨を終え、銅膜を僅かに残し、次いで、第2および第3研磨で、残存した銅膜およびバリア膜を研磨する研磨方法において、第2研磨として、過酸化水素を含む研磨用組成物を用いて除去すべき銅膜を全て研磨して取り除き、第3研磨として、過酸化水素を含まない研磨用組成物を用いて除去すべきバリア膜を全て研磨し、取り除くことを特徴とする銅配線形成のための研磨方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記成分を含み、且つ、酸化剤を含まないことを特徴とする研磨用組成物。

- (a) 研磨材、
- (b) シュウ酸、
- (c) エチレンジアミン誘導体、
- (d) ベンゾトリアゾール誘導体、
- (e) 水

【請求項 2】 下記成分を含んでなることを特徴とする研磨用組成物。

- (a) 研磨材、
- (b) シュウ酸、
- (c) エチレンジアミン誘導体、
- (d) ベンゾトリアゾール誘導体、
- (e) 水、
- (f) 過酸化水素。

【請求項 3】 pH が 3～6 の範囲内であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の研磨用組成物。

【請求項 4】 研磨材が、二酸化ケイ素であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項に記載の研磨用組成物。

【請求項 5】 研磨材が、コロイダルシリカであることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項に記載の研磨用組成物。

【請求項 6】 研磨材の比表面積が  $50 \sim 300 \text{ m}^2/\text{g}$  であり、その含有量が研磨用組成物に対して  $10 \sim 200 \text{ g/リットル}$  であることを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項に記載の研磨用組成物。

【請求項 7】 シュウ酸の含有量が、研磨用組成物に対して  $0.001 \sim 0.01 \text{ mol/リットル}$  の範囲内であることを特徴とする請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項に記載の研磨用組成物。

【請求項 8】 エチレンジアミン誘導体が、エチレンジアミンであり、その含有量が、研磨用組成物に対して  $0.001 \sim 0.005 \text{ mol/リットル}$  以下であることを特徴とする請求項 1 乃至 7 のいずれか 1 項に記載の研磨用組成物。

【請求項 9】 ベンゾトリアゾール誘導体が、ベンゾトリアゾールであり、その含有量が研磨用組成物に対して  $0.0004 \sim 0.002 \text{ mol/リットル}$  の範囲内であることを特徴とする請求項 1 乃至 8 のいずれか 1 項に記載の研磨用組成物。

【請求項 10】 過酸化水素の含有量が、研磨用組成物に対して  $1 \sim 30 \text{ g/リットル}$  の範囲内であることを特徴とする請求項 2 乃至 9 のいずれか 1 項に記載の研磨用組成物。

【請求項 11】 銅配線を内部に含む半導体装置の研磨方法であって、第 1 研磨ではバリア膜に達する直前で銅膜を僅かに残し研磨を終え、次いで、第 2 および第 3 研磨で、残存した銅膜およびバリア膜を研磨する研磨方法

において、第 2 研磨として、過酸化水素を含む研磨用組成物を用い、除去すべき銅膜を全て研磨して取り除き、次いで、第 3 研磨として、過酸化水素を含まない研磨用組成物を用い、除去すべきバリア膜を全て研磨して取り除くことを特徴とする銅配線形成のための研磨方法。

【請求項 12】 前記第 2 研磨における研磨用組成物の過酸化水素量が第 2 研磨で取り除かれべき銅膜の厚みまたは、該取り除かれべき銅膜の厚み及び第 3 研磨で取り除かれるべきバリア膜の厚みに従って制御設定されることを特徴とする請求項 11 に記載の研磨方法。

【請求項 13】 前記第 3 研磨で使用される研磨用組成物が下記成分を含み、且つ、酸化剤を含まないことを特徴とする請求項 11 または 12 に記載の研磨方法。

- (a) 研磨材、(b) シュウ酸、(c) エチレンジアミン誘導体、(d) ベンゾトリアゾール誘導体、(e) 水。

【請求項 14】 前記第 2 研磨で使用される研磨用組成物が下記成分を含むことを特徴とする請求項 11 または 13 に記載の研磨方法。

- (a) 研磨材、(b) シュウ酸、(c) エチレンジアミン誘導体、(d) ベンゾトリアゾール誘導体、(e) 水、(f) 過酸化水素。

【請求項 15】 前記第 2 および第 3 研磨で使用される研磨用組成物の pH が 3～6 の範囲内であることを特徴とする請求項 11 乃至 14 に記載の研磨方法。

【請求項 16】 前記第 2 および第 3 研磨で使用される研磨用組成物の研磨材が、二酸化ケイ素であることを特徴とする請求項 11 乃至 15 のいずれか 1 項に記載の研磨方法。

【請求項 17】 前記第 2 および第 3 研磨で使用される研磨用組成物の研磨材が、コロイダルシリカであることを特徴とする請求項 11 乃至 16 のいずれか 1 項に記載の研磨方法。

【請求項 18】 前記第 2 および第 3 研磨で使用される研磨用組成物のシュウ酸の含有量が、研磨用組成物に対して  $0.001 \sim 0.01 \text{ mol/リットル}$  の範囲内であることを特徴とする請求項 11 乃至 17 のいずれか 1 項に記載の研磨方法。

【請求項 19】 前記第 2 および第 3 研磨で使用される研磨用組成物のエチレンジアミン誘導体がエチレンジアミンで、その含有量が、研磨用組成物に対して  $0.001 \sim 0.005 \text{ mol/リットル}$  以下であることを特徴とする請求項 11 乃至 18 のいずれか 1 項に記載の研磨方法。

【請求項 20】 前記第 2 および第 3 研磨で使用される研磨用組成物のベンゾトリアゾール誘導体がベンゾトリアゾールであり、その含有量が研磨用組成物に対して  $0.0004 \sim 0.002 \text{ mol/リットル}$  の範囲内であることを特徴とする請求項 11 乃至 19 のいずれか 1 項に記載の研磨方法。

【請求項 21】 前記第 2 研磨で使用する研磨用組成物の過酸化水素の含有量が、研磨用組成物に対して 1 ～ 30 g/リットルの範囲内であることを特徴とする請求項 11 乃至 20 のいずれか 1 項に記載の研磨方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体の表面平坦化加工の研磨に使用される研磨用組成物に関し、更に詳しくは、銅、および、タンタルまたはタンタル含有化合物を含む表面の平坦化加工時の研磨において、優れた平坦化特性を有し、且つ、優れた研磨表面の形成に適用可能な研磨用組成物およびこの組成物を用いた研磨方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年のコンピューターを始めとするいわゆるハイテク製品の進歩は目覚ましく、これに使用される部品、たとえば ULSI は、年々高集積化・高速化の一途をたどっている。これに伴い、半導体装置のデザインルールは年々微細化が進み、デバイス製造プロセスでの焦点深度は浅くなり、パターン形成面に要求される平坦性は厳しくなっている。

【0003】また、従来より半導体装置の加工プロセスに関して、その効率化が種々図られており、例えば、金属とシリカの複合材を研磨する合成物、特にその各材料に対する除去の最適な選択性の技術については、ローデル インコーポレイテッドの特許第 2819196 号などに開示されている。この特許における除去の選択性の主旨は、主にタングステンとシリカ複合材間の除去の選択性を、シリカの除去速度を抑制することによることを目的としている。

【0004】また、近年配線の微細化による配線抵抗の増大に対処するため、配線材料としてタングステン配線及びアルミニウム配線に代わり銅配線の使用が検討されている。銅は、その性質上エッチングが難しく、そのため以下のようなプロセスが必要とされる。すなわち、絶縁膜上に配線溝及び孔を形成させた後、スパッタリング法又はメッキ法により銅の配線を形成し（いわゆるダマシン法）、次いで、絶縁膜上に堆積した不要な銅膜を機械的研磨と化学的研磨とを組み合わせたメカノケミカル研磨（Chemical Mechanical Polishing）（以下 CMP という）加工により除去することが行われている。

【0005】しかし、前述のプロセスでは、銅原子が絶縁膜中へ拡散し、デバイス特性を劣化させることがある。そこで、銅原子の拡散を防止する目的で、配線溝または孔を形成した絶縁膜上にバリア層を設けることが検討されている。このようなバリア層の材料としては、金属タンタル、またはタンタル含有化合物（以下、これらを総称してタンタル含有化合物という）がデバイスの信頼性の観点から最も優れており、今後最も採用される可

能性が高い。

【0006】従って、このような銅膜およびタンタル含有化合物を含む半導体デバイスの CMP 加工プロセスは、まず最表層にある銅膜、次いでバリア層であるタンタル含有化合物をそれぞれ研磨し、さらに二酸化ケイ素または酸フッ化ケイ素等の絶縁膜に達した時点で研磨を終了することとなる。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】この銅配線形成のための CMP 加工は、以下のような問題点が存在する。即ち、最も懸念される問題点として、研磨後に絶縁膜に比べ銅配線が窪んだ状態（いわゆるディッシング）を生じること、および、密に配線が形成される部分が他の部分に比べ窪んだ状態（いわゆるエロージョン）を起こすことが挙げられる。理想的なプロセスとしては、1 種類の研磨用組成物のみを使用し、1 回の研磨工程で、銅膜およびタンタル含有化合物を研磨により均一に除去し、さらに絶縁膜に達した時点で確実に研磨を終了させるものであることが望まれる。

【0008】しかし、銅とタンタル含有化合物では、その硬さ、化学的安定性、およびその他の機械的性質の違いにより、加工のし易さが異なるため、前述の理想的な加工プロセスを採用することは困難である。従って、以下のような 2 段階あるいは 3 段階に分けた研磨工程（以下 2 ステップ研磨あるいは 3 ステップ研磨という）が検討されている。

【0009】この 2 ステップ研磨あるいは 3 ステップ研磨は各ステップにおける CMP 加工条件を設定する煩雑さと、これに伴うコストアップが生じる。従って、銅とタンタル含有化合物の CMP 加工の両者に適したなるべく少種類の研磨用組成物、しかも、CMP 加工の条件がなるべくコストアップを伴わない手段により選択制御されることが望まれていた。

【0010】従来における 2 ステップ研磨あるいは 3 ステップ研磨は 1 段目の研磨工程（以下、1 研という）および 2 段目の研磨工程（以下、2 研という）によって以下の 2 種の大別される。先ず、1 種目は、1 研で、銅膜を高効率で研磨することができる研磨用組成物を使用し、タンタル含有化合物膜などをストッパーとして、そのタンタル含有化合物膜に達するまで銅膜を研磨する。次いで、2 研で、主にタンタル含有化合物を高効率で研磨することができる研磨用組成物を使用し、絶縁膜に達するまでタンタル含有化合物膜を研磨する。（以下、この方法をオーバーポリッシング法という。）又、必要に応じ 3 段目の研磨工程（以下、3 研という）で主に研磨傷（以下、スクラッチという）を修正し、且つ、ディッシングを低減させるため絶縁膜を研磨するという基本的思想はあった。

【0011】一方、2 種目の方法は、1 研にて銅膜表面にエロージョン、ディッシング等の各種表面欠陥を発生

させない目的で、タンタル含有化合物膜に達する直前、すなわち銅膜を僅かに残し研磨する。次いで、2研で残存する薄い銅膜とタンタル含有化合物膜を連続して研磨し、絶縁膜に達したところで研磨を終える（以下、この方法をアンダーポリシング法という）。又、前記と同様に、必要に応じ3研で主にスクラッチを修正し、且つ、ディッシングを低減させるため絶縁膜を研磨するという考え方に基づいていた。

【0012】また、1研で使用される研磨用組成物に要求される性能としては、銅膜を大きな研磨速度で研磨できることである。このような銅膜の研磨用組成物に関しては、例えば、特開平07-233485号公報等において、アミノ酢酸およびアミド硫酸から選ばれる少なくとも1種類の有機酸と酸化剤と水を含有する銅系金属膜の研磨液、およびこの研磨液を使用した半導体デバイスの製造方法が開示されている。

【0013】この研磨液を使用し銅膜を研磨すると、比較的大きな研磨速度が得られる。これは銅膜表面の銅原子が酸化剤の作用により銅イオンとなり、この銅イオンをキレート性化合物が取り込むことにより、高い研磨速度が得られるものと推察される。この研磨用の組成物は、1研用として有用であろう。

【0014】しかしながら、上記の思想に基づくCMP加工において、従来においてはタンタル含有化合物膜、すなわち2研用として使用できる理想的な研磨用組成物は、提案されていなかった。このような状況を鑑み、本発明者らは、既に、研磨材、タンタルを酸化することができる酸化剤、酸化タンタルを還元することができる還元剤、および水を含有させたことを特徴とした研磨用組成物およびそれを用いた研磨方法を特願平10-342106号にて開示しており、この発明により確かに高い研磨速度でタンタル含有化合物を研磨することができ、2研用として使用することは可能である。

【0015】しかしながら、前記成分のみで形成された研磨用組成物を用い研磨した場合は、研磨後の銅表面が腐食され易いという新たな問題が発生した。更に、この2研用の組成物を用い銅配線を有するウエハの研磨を行ったところ、ディッシングは大きく、実用には耐えないものであった。

【0016】また前述のごとく特許第2819196号における加工除去の選択性については、シリコンの除去速度を抑制するものであり、その実施例1に明らかなように、タングステンとシリカ複合材を主体としており、銅膜、バリア層としてのタンタル含有化合物および絶縁材の3者における選択性を目的とする本発明の研磨用組成物およびそれによる研磨方法を示唆するものではない。

【0017】本発明は、前記の問題を解決するためになされたものである。すなわち、本発明は、タンタル含有化合物を大きな研磨速度で研磨することができ、研磨後

銅表面が腐食され難い研磨用組成物を提供し、且つ、ディッシングを極力抑制可能な研磨方法を提供することを目的とする。

【0018】

【課題を解決するための手段】本発明は上述の問題を解決するために、研磨材、シュウ酸、エチレンジアミン誘導体、ベンゾトリアゾール誘導体、及び水を含み、且つ、酸化剤を含まないことを特徴とする研磨用組成物により、また、研磨材、シュウ酸、エチレンジアミン誘導体、ベンゾトリアゾール誘導体、水、及び過酸化水素を含むことを特徴とする研磨用組成物により解決しようとするものである。

【0019】また、前記研磨用組成物において、pHが3～6の範囲内であり、研磨材が二酸化ケイ素であり、また研磨材がコロイダルシリカであり、研磨材の比表面積が50～300m<sup>2</sup>/gであり、その含有量が研磨用組成物に対して10～200g/リットルであること、更に、シュウ酸の含有量を研磨用組成物に対して0.001～0.01mol/リットルの範囲内にすることにより、またエチレンジアミン誘導体がエチレンジアミンであり、その含有量を研磨用組成物に対して0.001～0.005mol/リットル以下とすることを特徴とする研磨用組成物により解決を図るものである。

【0020】また、ベンゾトリアゾール誘導体がベンゾトリアゾールであり、その含有量が研磨用組成物に対して0.0004～0.002mol/リットルの範囲内であること、また過酸化水素の含有量が研磨用組成物に対して1～30g/リットルの範囲内であることを特徴とする研磨用組成物によりこれを解決するものである。

【0021】更にまた、本発明は、前記問題を解決するために、銅配線を内部に含む半導体装置の研磨方法であって、1研ではバリア膜に達する直前で銅膜を僅かに残し研磨を終え、次いで2研および3研で残存した銅膜およびバリア膜を研磨する研磨方法において、2研として、過酸化水素を含む研磨用組成物を用い、除去すべき銅膜を全て研磨して取り除き、次いで3研として、過酸化水素を含まない研磨用組成物を用いて、除去すべきバリア膜を全て研磨して取り除くことを特徴とする銅配線形成のための研磨方法により解決せんとするものである。

【0022】また、前記2研における研磨用組成物の過酸化水素量が2研で取り除かれべき銅膜の厚み、または、該取り除かれべき銅膜の厚み及び3研で取り除かれべきバリア膜の厚みに従って制御設定することによる研磨方法により解決を図ろうとするものである。

【0023】前記問題点は、前記3研で使用される研磨用組成物として、研磨材、シュウ酸、エチレンジアミン誘導体、ベンゾトリアゾール誘導体、及び水を含み、且つ、酸化剤を含まないことを特徴とする研磨方法により、また前記2研で使用される研磨用組成物として研磨

材、シュウ酸、エチレンジアミン誘導体、ベンゾトリアゾール誘導体、水、及び過酸化水素を含むことを特徴とする研磨方法により解決せんとするものである。

【0024】また、前記2研および3研で使用される研磨用組成物のpHが3～6の範囲内であることを特徴とする研磨方法、前記2研および3研で使用される研磨用組成物の研磨材を二酸化ケイ素とすることを特徴とする研磨方法、前記2研および3研で使用される研磨用組成物の研磨材をコロイダルシリカであることを特徴とする研磨方法により解決を図らんとするものである。

【0025】更に、前記2研および3研で使用される研磨用組成物のシュウ酸の含有量を研磨用組成物に対して0.001～0.01mol/リットルの範囲内とすることを特徴とする研磨方法、前記2研および3研で使用される研磨用組成物のエチレンジアミン誘導体をエチレンジアミンとし、その含有量を研磨用組成物に対して0.001～0.005mol/リットル以下とすることを特徴とする研磨方法、前記2研および3研で使用される研磨用組成物のベンゾトリアゾール誘導体がベンゾトリアゾールであり、その含有量が研磨用組成物に対して0.0004～0.002mol/リットルの範囲内であることを特徴とする研磨方法、及び前記2研で使用される研磨用組成物の過酸化水素の含有量が、研磨用組成物に対して1～30g/リットルの範囲内であることを特徴とする研磨方法により解決せんとするものである。

【0026】以下、本発明を更に詳細に説明する。なお、以下の説明は本発明の理解を容易にするためのものであり、本発明を限定するものではない。前述のごとく、本発明は、研磨材、シュウ酸、エチレンジアミン誘導体、ベンゾトリアゾール誘導体、および水を含む、且つ酸化剤を含まないことを特徴とする研磨用組成物を第1の発明とし、また、研磨材、シュウ酸、エチレンジアミン誘導体、ベンゾトリアゾール誘導体、水、および過酸化水素を含むことを特徴とする研磨用組成物を第2の発明としている。

【0027】また、本発明は第3の発明として、前記第1の発明および第2の発明を使用した研磨を巧みに組み合わせた銅配線形成のための研磨方法を第3の発明としている。即ち、銅配線を内部に含む半導体装置の研磨方法であって、バリア膜に達する直前で研磨を終え、銅膜を僅かに残す1研と、次いで、残存した銅膜およびバリア膜を研磨する2研および3研の工程である。

【0028】この第3の発明においては、2研として、酸化剤を含む研磨用組成物、つまり、本発明の第2の発明の研磨用組成物を用い、除去すべき銅膜を全て研磨して取り除き、次いで、3研として、酸化剤を含まない研磨用組成物、つまり、本発明の第1の発明の研磨用組成物を用い、除去すべきバリア膜を全て研磨して取り除くことを特徴としている。なお、この3研は、従来例に示

したように絶縁膜のスクラッチを減じ、銅配線のディッシングを改善するために実施されるのではなく、単にバリア膜（本発明ではバリア膜はタンタル含有化合物と同等とする）を研磨除去する目的で実施されるものである。

【0029】以下、前記の第1の発明を単に「第1発明」、第2の発明を単に「第2発明」、第1発明および第2発明の両方に当てはまる発明を「本発明の組成物」と記すものとする。また、第3の発明である研磨方法を「本発明の研磨方法」と記し、その際の第1研磨工程、第2研磨工程および第3研磨工程を前述のごとく各「1研」、「2研」および「3研」と記し、また各研磨工程における研磨加工能力を「研磨速度」と云う。更に、本発明の組成物、および、本発明の研磨方法を併せ「本発明」と記す。なお、本発明で「除去すべき銅膜」または「除去すべきバリア膜」とは、研磨終了後、銅配線を形成するに際し残存してはならない銅膜またはバリア膜を意味し、具体的には、配線溝または孔に埋設された部分以外の全てを指すものとする。

【0030】第1発明は、銅膜に対しては低い研磨速度、またタンタル含有化合物膜に対しては高い研磨速度、更に絶縁膜に対しては低い研磨速度を各呈することを特徴とする研磨用組成物である。この第1発明の研磨用組成物は、1研としてオーバーポリシングに使用する。また、その後のタンタル含有化合物層のみを研磨する2研用に使用する研磨用組成物としても有効である。

【0031】第2発明は、銅膜に対しては過酸化水素の添加量により研磨速度が自由に設定でき、一方、タンタル含有化合物膜に対しては高い研磨速度、絶縁膜に対しては低い研磨速度を呈する研磨用組成物となる。この第2発明の研磨用組成物は、1研としてアンダーポリシングのために使用し、また、その後の銅膜とタンタル含有化合物を連続して、且つ同程度の研磨速度で研磨する場合の2研用研磨用組成物としても有効である。

【0032】第1発明と第2発明との差異は、第1発明は如何なる酸化剤も含まないのに対し、第2発明は酸化剤として過酸化水素を含有させるところにある。この酸化剤の有無によって、銅膜に対する研磨速度が変化し、これを巧みに制御設定することにより銅膜に対する適正な加工量を得ることができる。すなわち、第1発明では、銅膜に対する研磨速度は低く設定され、第2発明では、過酸化水素の添加量によって自由に銅膜に対する研磨速度を適宜制御設定できる。

【0033】上述のごとく、本発明（第1発明、第2発明に共通）の組成物は、タンタル含有化合物膜に対する高い研磨速度、絶縁膜（主にシリカ膜、通常TEOS膜という）に対する低い研磨速度、および、研磨後の銅表面に対する防食機能を有する研磨用組成物である。このタンタル含有化合物膜に対する高い研磨速度は、後述のシュウ酸を含有させたことに起因し、絶縁膜に対する低

い研磨速度は、後述のエチレンジアミンを含有させたことに起因する。更に、研磨後の銅表面に対する防食機能は、後述のベンゾトリアゾールを含有させたことに起因する。

【0034】本発明の研磨用組成物に含有されるシュウ酸は、研磨用組成物内で還元剤として働く。シュウ酸は、研磨中に酸化されたタンタル含有化合物の表面を再び還元させる役割を果たすものと考えられる。なお、タンタル含有化合物に対する表面の酸化は、研磨用組成物内の水の作用によっても自然に進行する。これは、元来タンタルは、酸化物状態が安定であることに起因する。また、この酸化物はタンタル含有化合物層の極表面層のみ形成され不動体を為す。なお、この不動体とは表面の酸化物が保護膜となって、該表面より内部には酸化が進行しない現象を指す。

【0035】このシュウ酸の含有量は、一般的には0.001~0.01mol/リットルの範囲、好ましくは0.003~0.008の範囲、更に好ましくは0.004~0.006mol/リットルの範囲である。シュウ酸の含有量がここに示される範囲を超えて多い場合は、タンタル含有化合物層に対する研磨速度には影響を与えないが、組成物のpHが低くなり、銅膜に対する腐蝕を引き起こす可能性があり好ましくない。一方、シュウ酸の含有量がここに示される範囲を超えて少ない場合、タンタル含有化合物に対する研磨速度が低下する傾向があり、好ましくない。

【0036】本発明の研磨用組成物に含有されるエチレンジアミン誘導体は、好ましくは、エチレンジアミンである。エチレンジアミンは、絶縁膜に対する研磨速度を抑制する作用があり、この作用はエチレンジアミン誘導体にも具備されるものと考えられる。エチレンジアミン誘導体としては、エチレンジアミン、N-メチルエチレンジアミン、N,N-ジメチルエチレンジアミン、N,N-ジメチルエチレンジアミン、1-フルオロエチレンジアミン、1-クロロエチレンジアミン、1-ブromoエチレンジアミン、1-ヨードエチレンジアミン、1-フェニルエチレンジアミン、エチレントリアミン、エチレンジアミンII酢酸、および、これらの塩等が考えられる。

【0037】エチレンジアミンを含有することによって、研磨時に絶縁膜を過度に研磨することなく、タンタル含有化合物層のみ研磨できる。エチレンジアミンは、前記シュウ酸の含有によって強酸性となった研磨用組成物のpHを上げるため、および、絶縁膜の研磨速度を抑制するために含有される。尚、pHを上げることで、研磨後の銅膜は腐食され難くなり、更に、廃水処理上もその処理を助ける。

【0038】エチレンジアミンの含有量は、研磨用組成物に対して、一般的には0.001~0.005mol/リットルの範囲、好ましくは0.002~0.004

mol/リットルの範囲である。エチレンジアミンの含有量がここに示される範囲を超えて大きい場合は、研磨後の銅膜表面が腐食され易くなり好ましくない。一方、エチレンジアミンの含有量がここに示される範囲を超えて少ない場合は、絶縁膜に対する研磨速度が大きくなる傾向を示し、また、pHも低くなるため銅膜表面が腐蝕され易くなり好ましくない。

【0039】次に、本発明の研磨用組成物に含有されるベンゾトリアゾール誘導体は、好ましくは、ベンゾトリアゾールである。ベンゾトリアゾールは、銅膜表面に保護膜を形成し、研磨後の腐食防止に加え銅膜研磨速度も抑制する作用があり、この作用はベンゾトリアゾール誘導体にも同様に具備されるものと考えられる。ベンゾトリアゾール誘導体としては、ベンゾトリアゾール、2-メチルベンゾトリアゾール、2-フェニルベンゾトリアゾール、2-エチルベンゾトリアゾール、2-プロピルベンゾトリアゾール、などが考えられる。

【0040】ベンゾトリアゾールの含有量は、一般的には0.0004~0.002mol/リットル、好ましくは、0.0006~0.0016mol/リットル、更に好ましくは、0.0008~0.0012mol/リットルの範囲が望ましい。ベンゾトリアゾールの含有量がここに示される範囲を越えて大きい場合は、銅膜の研磨速度は抑制され過ぎ、特に第2発明の研磨用組成物では銅膜に対する研磨速度が設定できない。一方、ベンゾトリアゾールの含有量がここに示される範囲を超えて小さい場合は、銅膜に対する防食効果が不十分となり、研磨後銅表面が酸化銅または水酸化銅によって腐蝕が起り好ましくない。

【0041】第2発明は、過酸化水素を含有する研磨用組成物である。過酸化水素は、前述のように酸化剤として働き、銅膜表面を酸化し、その研磨速度を促進する。過酸化水素は、金属イオンを含まないため半導体デバイスを汚染する危険性が少なく、しかも銅膜を酸化するには十分な酸化力を有している。過酸化水素の含有量は、銅膜に対する研磨速度にほぼ比例し、その含有量により研磨速度を自由に設定できる。但し、銅膜に対する研磨速度は、前述のベンゾトリアゾールの含有量にも関係するので、両含有物の含有量を考慮して適宜決定される。

【0042】過酸化水素の含有量は、一般的には、研磨用組成物に対し1~30g/リットル、好ましくは、3~20g/リットルの範囲である。過酸化水素の含有量がここに示される範囲を超えて大きい場合は、銅膜に対する研磨速度が大きくなりすぎる傾向を示し好ましくない。一方、過酸化水素の含有量がここに示される範囲より小さい場合は、銅膜に対する研磨速度が小さくなりすぎる傾向を示し好ましくない。

【0043】なお、過酸化水素の添加については、前記特許第2819196号においても記載がみられるが、シリカ研磨速度抑制が過酸化水素の付加によるものでは

ないと記されているように、本発明の Cu 研磨速度を増加させるための積極的添加することについて示唆するものはない。

【0044】一方、本発明のシュウ酸は溶液中に解離して陰イオンを生じるものの範疇ではあるが、後述の実施例 1 の表 1 における試料番号 8～16 に示されているように、本発明におけるシュウ酸添加はその添加による効果がシリカの除去速度を抑制するどころか促進させるものであり、特許第 2819196 号における「絶縁膜の研磨を抑制する酸」ではないことが明らかである。

【0045】また、本発明に含有される研磨材は、いわゆる砥粒としての役割をもち、CMP 加工における機械的研磨の一翼を担う。従来の CMP 加工プロセス用に用いられる研磨用組成物は、研磨材として、一般的には二酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化セリウム、窒化ケイ素、酸化ジルコニウム、炭化ケイ素、および、二酸化マンガン等が挙げられる。これらのうち、本発明に用いられる研磨材としては、シュウ酸、エチレンジアミン、ベンゾトリアゾール、過酸化水素などとの共存下においても安定であるもの好ましいため、これら添加剤に対して化学的に安定な二酸化ケイ素を用いるのが望ましい。

【0046】更に、保存期間中における研磨用組成物中の研磨材の沈殿を低減させ、且つ被研磨物に研磨材起因のスクラッチが発生することを防止するため、研磨材としては粒子径の揃った、しかも粒子径が小さなコロイド状のものを用いるのが好ましい。すなわち、研磨材としてコロイダルシリカであるのが好ましい。なお、コロイダルシリカには、ケイ酸ナトリウムをイオン交換して得られた超微粒子コロイダルシリカを粒子成長させるもの、および、アルコキシシランを酸またはアルカリで加水分解させて製造するもの（いわゆる、ゾルゲル法によるコロイダルシリカ）の 2 種がある。これらのうち、ゾルゲル法によるコロイダルシリカが、一般的に純度の高いものが得られ好ましい。

【0047】コロイダルシリカの比表面積は、一般に  $50 \sim 300 \text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは  $70 \sim 150 \text{ m}^2/\text{g}$  の範囲である。尚、本発明において比表面積は、いわゆる窒素吸着法（BET 法）によって測定される値を意味し、この比表面積はそのまま一次粒子径を意味する。すなわち、本発明に係る研磨材の一次粒子径は、一次粒子径  $= 2727 / (\text{比表面積})$  の式により求められるもので、比表面積  $50 \sim 300 \text{ m}^2/\text{g}$  に相当する一次粒子径は、 $9 \sim 55 \text{ nm}$  となる。

【0048】研磨材の比表面積がここに示される範囲より小さい場合は、機械的研磨の作用が大きくなるため、絶縁膜または銅膜を研磨する速度が大きくなり過ぎたり、被研磨面の表面粗さが大きかったり、スクラッチが発生したりすることがあり、好ましくない。逆に、比表面積がここに示される範囲より大きい場合、機械的研磨の作用が小さくなるため、タンタル含有化合物膜に対す

る研磨速度が小さくなることもあり好ましくない。

【0049】本発明の研磨用組成物中における研磨材の含有量は、研磨用組成物に対して、一般に  $10 \sim 200 \text{ g/リットル}$ 、好ましくは  $30 \sim 100 \text{ g/リットル}$  である。研磨材の含有量がここに示す範囲を超えて少ない場合、機械的研磨力が低下し、タンタル含有化合物膜を研磨する速度も小さくなり好ましくない。逆に、研磨材の含有量がここに示す範囲を超えて多い場合、機械的研磨力が強くなり、絶縁膜を研磨する速度が大きくなり好ましくない。

【0050】本発明の研磨用組成物の pH は、一般的には  $3 \sim 6$  の範囲、好ましくは  $4 \sim 5$  の範囲である。前述の如く、pH を中性化させることにより、銅膜表面の腐食は回避されるが、一方で、pH を上げ過ぎるとタンタル含有化合物の研磨速度も減少する。そのトレードオフの現象の中で好適なパフォーマンスを示すのが、ここに示された範囲である。すなわち、ここに示される範囲を越えて pH が小さい場合は、銅膜表面は腐食され易くなり好ましくなく、一方、ここに示される範囲を超えて pH が大きい場合、タンタル含有化合物の研磨速度を低下させる傾向があり好ましくない。

【0051】なお、第 1 発明に記載され、含有させることのできない酸化剤とは、銅膜表面に作用し、酸化銅または水酸化銅を形成させる化合物を指す。具体的には、過酸化水素、尿素、鉄イオン、セリウムイオン、塩素、臭素、硝酸などが挙げられる。また、本発明の研磨用組成物の媒体は水である。水は、前記の含有物が正確にその役割を果たせるよう、不純物を極力減らしたものであるのが好ましい。すなわち、イオン交換樹脂にて不純物イオンを除去し、フィルターを通し懸濁物を除去したもの、または、蒸留水が好ましい。

【0052】第 1 発明は、銅膜および絶縁膜研磨に対して低い研磨速度を実現でき、一方、タンタル含有化合物膜の研磨に関しては高い研磨速度を実現できる。その研磨速度は、ブランケット膜（パターンが無く、銅膜、タンタル膜、或いは、絶縁膜のみ堆積された膜）では、銅の研磨速度は、一般的には  $100 \text{ Å/min}$  以下、タンタルの研磨速度は、一般的には  $400 \text{ Å/min}$  以上、絶縁膜（シリカ膜）の研磨速度は、一般的には  $300 \text{ Å/min}$  以下である。

【0053】第 1 発明の研磨用組成物の具体的使用方法の一例を以下に示す。1 研にて一般の研磨材を用い、除去すべき銅膜を全て研磨除去（オーバーポリシング）を実施し、その後、第 1 発明の研磨用組成物を用い、除去すべきバリア膜を全て研磨除去する。この方法に従えば、1 研後に発生した銅配線部のディッシングを増大させることなく研磨できる。

【0054】第 2 発明は、絶縁膜研磨に対して低い研磨速度を実現でき、タンタル含有化合物膜の研磨に対しては高い研磨速度を実現でき、更に、銅膜の研磨に対して

10

20

30

40

50

は過酸化水素の混合量を変化させて、自由に研磨速度を調整することができる。その研磨速度は、それぞれブランケット膜に対し、銅の研磨速度は、一般的には300～1000Å/min、タンタルの研磨速度は、一般的には400Å/min以上、絶縁膜（シリカ膜）の研磨速度は、一般的には300Å/min以下である。

【0055】第2発明の研磨用組成物の具体的使用方法の一例を以下に示す。1研にて一般の研磨材を用い、除去すべき銅膜を表層のみ残し研磨除去（アンダーポリシング）し、その後、第2発明の研磨用組成物を用い、残存している除去すべき銅膜、および、除去すべきバリア膜を全て研磨除去する。この方法に従えば、1研後、銅配線部のディッシングはほとんどなく、2研では、銅に対する研磨速度の設定により銅膜とバリア膜との研磨速度をほぼ同程度とできるため、銅配線部のディッシングは、前述のオーバーポリシング法より改善される。但し、第2発明の研磨用組成物は、銅膜と絶縁膜との間の研磨速度の差から、ある程度銅配線部のディッシングが発生する。

【0056】次いで、本発明の研磨方法を更に詳細に説明する。すなわち、1研では一般の研磨材を用い、除去すべき銅膜を薄皮のみ残し研磨除去（アンダーポリシング）する。次いで、2研として第2発明の研磨用組成物を用い、残存している除去すべき銅膜を全て研磨除去し、次いで、3研として第1発明の研磨用組成物を用い、除去すべきバリア膜を全て研磨除去する。

【0057】この方法に従えば、1研後、銅配線部のディッシングはほとんどなく、2研では銅に対する研磨速度の設定により銅膜とバリア膜との研磨速度をほぼ同程度にすることができるため、2研時にもディッシングはほとんど発生しない。その後3研にては銅の研磨速度が抑制されるため、銅配線部のディッシングは増加せず、むしろバリア膜の研磨量分のディッシングが改善される。従って、第1発明の研磨用組成物、又は、第2発明の研磨用組成物のどちらか一方のみで研磨する場合に比較して、本発明の研磨方法に従った、2種類の本発明の研磨用組成物を順次使い分け、制御することにより優れた研磨面を得ることができる。

【0058】更に、本発明の研磨方法は、第1発明と第2発明が単に過酸化水素の有無の違いのみであるため、3研まで行うとしても以下のように効率的に研磨が遂行できる。すなわち、予め第1発明の研磨用組成物を準備し、2研は、開始と同時に第1発明の研磨用組成物に過酸化水素を使用ポイントで制御された所定量を混合して第2発明の研磨用組成物とし、除去すべき銅膜を研磨する。次いで、3研は、過酸化水素の混合をやめ、第1発明の研磨用組成物に戻し、バリア膜が研磨し終えるまで研磨する。この方法に従えば、連続的に研磨用組成物を\*

研磨条件：

研磨機

AVANTI 472 (IPEC Westech社製)

\* 2研用「第2発明」から3研用「第1発明」に変更できるため、制御が容易であり、且つ同一研磨テーブル上でこれを実施できる。

【0059】本発明の研磨用組成物は、一般に上記の各成分、すなわち砥粒、シュウ酸、エチレンジアミン、ペンソトリアゾール、更に第2発明ならば過酸化水素を水に混合し、分散させることにより調製する。砥粒はこの組成物中に均一に分散して懸濁液となり、他の混合物は水に溶解する。これらの組成物を混合する方法は任意であり、例えば翼式攪拌機で攪拌したり、超音波分散により分散させる。又、前述のように、第1発明をまとめて製造し、使用段階で必要に応じ第2発明の組成物に調製し使用することもできる。

【0060】なお、本発明の研磨用組成物は、比較的高濃度の原液として調製して貯蔵または輸送などをし、実際の研磨加工時に希釈して使用することもできる。前述の好ましい濃度範囲は、実際の研磨加工時のものとして記述したものであり、このような使用方法をとる場合は、貯蔵または輸送などをされる状態においてはより高濃度の溶液となることは言うまでもない。

【0061】本発明の組成物で規定される各種混合物の含有量は、研磨時に最終的に調製される組成物での含有量を規定したものである。つまり、研磨直前に、酸化剤添加のため過酸化水素を加えた場合、あるいは、pH調整のためエチレンジアミンを加えた場合、追加の増分も加味した組成物として各種含有量は規定される。以下に実施例を示すが、この実施例に示される組成物の含有量も研磨直前の最終組成物の含有量を意味する。

【0062】

【発明の実施の形態】本発明の実施の形態を実施例を用いて具体的に説明する。なお、本発明はその要旨を越えない限り、以下に説明する諸例の構成に限定されるものではない。

【0063】

【実施例】実施例1：砥粒としてゾルゲル法にて作製したコロイダルシリカ（比表面積95m<sup>2</sup>/g）を用い、表1に記載した割合で研磨用組成物を調製した。尚、酸化剤として過酸化水素を用い、該過酸化水素は市販の31%水溶液を用い、「酸化剤あり」の場合、過酸化水素純分として3g/Lを研磨直前に混合した。被研磨物としては、スパッタリング法にて銅膜を10000Å成膜した6インチシリコンウエハー、スパッタリング法で成膜したタンタル膜を2000Å成膜した6インチシリコンウエハー、および、CVD法で成膜したシリカ膜（TEOS膜）を10000Å成膜した6インチシリコンウエハーを使用し、それぞれの成膜面を研磨した。

【0064】研磨方法を以下に示す。

研磨パッド IC-1000 (Rodel Nitta社製)  
 研磨時間 1min  
 プラテン回転数 30rpm  
 キャリアー回転数 30rpm  
 荷重 3.0psi (約211g/cm<sup>2</sup>)  
 研磨用組成物供給速度 150ml/L

【0065】研磨後、ウエハーを順次洗浄、乾燥した後、研磨速度を以下に示す方法で求めた。

銅膜およびタンタル膜の研磨速度：抵抗式膜厚測定装置 RS-35C (KLA-Tencor社製)  
 シリカ膜の研磨速度：光学式膜圧測定器 Lambda-Å (大日本スクリーン社製)

\*測定方法：ウエハーの直径方向に49点測定。研磨前後の膜厚差から研磨速度を計算。

【0066】次いで、研磨後の銅膜ウエハーを光学顕微鏡で観察した。結果を研磨用組成物の組成と併せて表1に示す。表1における評価は下記によった。

評価「◎」：全く銅の腐蝕が見られない場合。

「○」：直径が0.5μm以下の非常に小さな腐蝕がある場合。

「×」：直径が0.5μmを越える腐蝕が観察された場合。

【0067】

※ ※【表1】

	No.	研磨材 g/L	シュウ酸 mol/L	エチレンジ アミン mol/L	ベンゾ トリア ゾール mol/L	Cu研磨速度 Å/min		Ta研磨速度 Å/min		TEOS研磨速度 Å/min		Cu面状態	
						酸化剤 あり	酸化剤 なし	酸化剤 あり	酸化剤 なし	酸化剤 あり	酸化剤 なし	酸化剤 あり	酸化剤 なし
比較例	1	0	0.005	0.003	0.0008	30	5	0	0	0	0	◎	◎
本発明	2	5	0.005	0.003	0.0008	200	20	230	250	110	130	◎	◎
本発明	3	10	0.005	0.003	0.0008	230	30	300	300	150	140	◎	◎
本発明	4	30	0.005	0.003	0.0008	300	30	390	400	190	200	◎	◎
本発明	5	100	0.005	0.003	0.0008	550	40	580	600	250	290	◎	◎
本発明	6	200	0.005	0.003	0.0008	800	50	840	900	390	460	◎	◎
本発明	7	250	0.005	0.003	0.0008	1000	60	1010	1100	480	580	◎	◎
比較例	8	50	0	0.003	0.0008	50	40	10	10	40	50	◎	◎
本発明	9	50	0.0005	0.003	0.0008	200	40	80	100	100	110	◎	◎
本発明	10	50	0.001	0.003	0.0008	400	40	180	210	130	140	◎	◎
本発明	11	50	0.003	0.003	0.0008	550	40	400	470	160	170	◎	◎
本発明	12	50	0.004	0.003	0.0008	600	40	460	500	180	180	◎	◎
本発明	13	50	0.006	0.003	0.0008	620	40	500	520	190	190	◎	◎
本発明	14	50	0.008	0.003	0.0008	580	40	510	520	200	200	◎	◎
本発明	15	50	0.010	0.003	0.0008	550	40	500	550	210	210	◎	◎
本発明	16	50	0.015	0.003	0.0008	480	40	520	610	220	220	○	○
比較例	17	50	0.005	0	0.0008	500	40	520	540	680	700	◎	◎
本発明	18	50	0.005	0.0005	0.0008	510	40	520	530	400	410	◎	◎
本発明	19	50	0.005	0.001	0.0008	500	50	500	540	290	310	◎	◎
本発明	20	50	0.005	0.002	0.0008	520	40	520	550	230	250	◎	◎
本発明	21	50	0.005	0.004	0.0008	520	40	510	540	190	200	◎	◎
本発明	22	50	0.005	0.005	0.0008	510	50	520	530	180	200	◎	◎
本発明	23	50	0.005	0.007	0.0008	520	40	400	440	180	180	○	○
比較例	24	50	0.005	0.003	0	3200	40	500	530	220	210	×	×
本発明	25	50	0.005	0.003	0.0002	1200	40	510	520	220	210	○	○
本発明	26	50	0.005	0.003	0.0004	550	50	500	530	210	220	◎	◎
本発明	27	50	0.005	0.003	0.0006	500	40	510	520	220	210	◎	◎
本発明	28	50	0.005	0.003	0.0008	450	40	510	520	230	220	◎	◎
本発明	29	50	0.005	0.003	0.0012	420	50	510	530	220	220	◎	◎
本発明	30	50	0.005	0.003	0.0016	400	40	500	530	220	210	◎	◎
本発明	31	50	0.005	0.003	0.0020	380	50	510	520	210	220	◎	◎
本発明	32	50	0.005	0.003	0.0030	350	40	500	520	220	220	◎	◎

【0068】表1の結果から以下のことが判った。先ず、No. 1の研磨材を含まない場合は、銅、タンタル、絶縁膜何れに対しても殆ど満足な研磨速度が得られない。また、No. 8のシュウ酸を含まない場合は、タンタルに対して、満足な研磨速度が得られない。No. 17のエチレンジアミンを含まない場合は、絶縁膜の研

磨速度が大きく、実際の銅CMP工程で採用された場合には、必要以上に絶縁膜を研磨してしまう恐れがある。No. 24のベンゾトリアゾールを含まない場合には、研磨後、銅の表面に腐蝕が発生していた。

【0069】また、実施例の結果から各成分の働きを考察すると次のようになる。即ち、研磨材は、その含有量

を増すに従い各々の膜に対する研磨速度は増加する。従って研磨材の含有量により、各膜の研磨速度を調整することができる。また、シュウ酸は、タンタル膜に対する研磨速度を変化させる。エチレンジアミンは、絶縁膜に対する研磨速度を下げる働きがあり、ベンゾトリアゾールは、研磨後の銅膜の腐蝕を防ぐ働きをする。

【0070】実施例2：砥粒としてゾルゲル法にて作製したコロイダルシリカ（比表面積 $110\text{ m}^2/\text{g}$ ）を用い、最終の研磨用組成物の組成として、砥粒濃度 $50\text{ g/L}$ 、シュウ酸濃度 $0.005\text{ mol/L}$ 、ベンゾトリアゾール $0.0007\text{ mol/L}$ となるように予め準備\*

No.	pH	Cu研磨速度 A/min		Ta研磨速度 A/min		TEOS研磨速度 A/min		Cu面状態	
		酸化剤あり	酸化剤なし	酸化剤あり	酸化剤なし	酸化剤あり	酸化剤なし	酸化剤あり	酸化剤なし
33	2	500	40	520	540	680	700	○	○
34	3	510	40	520	530	400	410	◎	◎
35	4	500	50	500	540	290	310	◎	◎
36	5	520	40	520	550	230	250	◎	◎
37	6	520	40	410	440	190	200	◎	◎
38	7	510	50	320	330	180	200	◎	◎

【0072】実施例3：表3に示すような比表面積となるコロイダルシリカ（ゾルゲル法で作製）を準備し、次いで、最終の研磨用組成物の組成として、砥粒濃度 $50\text{ g/L}$ 、シュウ酸の濃度 $0.005\text{ mol/L}$ 、エチレンジアミンの濃度 $0.003\text{ mol/L}$ 、ベンゾトリアゾール

\*した。次いで、エチレンジアミンを添加することによって表2に示されるようにpHを調製し、更に、過酸化水素が $3\text{ g/L}$ になるように混合したものと、しないものの2種を調製した。次いで、研磨試験を実施例1と同様に行った。この試験結果を表2に示す。pHは、低い場合、研磨後の銅表面に腐蝕が発生する傾向が高く、一方、高い場合、タンタルの研磨速度が低くなる傾向がある。

【0071】

【表2】

※ゾールの濃度 $0.0008\text{ mol/L}$ となるように研磨用組成物を調製した。次いで、研磨試験を実施例1と同様に行った。結果を表3に示す。

【0073】

【表3】

No.	比表面積 $\text{m}^2/\text{g}$	Cu研磨速度 A/min		Ta研磨速度 A/min		TEOS研磨速度 A/min		Cu面状態	
		酸化剤あり	酸化剤なし	酸化剤あり	酸化剤なし	酸化剤あり	酸化剤なし	酸化剤あり	酸化剤なし
39	30	1100	100	900	900	500	500	◎	◎
40	50	800	50	840	900	390	460	◎	◎
41	70	550	40	580	600	250	290	◎	◎
42	150	300	30	390	400	190	200	◎	◎
43	300	230	30	300	300	150	140	◎	◎
44	500	200	20	230	250	110	100	◎	◎

【0074】比表面積を小さく設定した場合、各々の膜に対して研磨速度は大きくなるが、No. 39は研磨後の面に、大きな問題とはならない程度の小さな比較的浅いスクラッチが発生していた。一方、比表面積が大きくなると全ての膜に対し研磨速度が小さくなる傾向がある。

【0075】実施例4：比表面積が $80\text{ g/L}$ のコロイダルシリカ（ゾルゲル法で作製）を準備し、最終の研磨用組成物の組成として、砥粒濃度 $50\text{ g/L}$ 、シュウ酸の濃度 $0.006\text{ mol/L}$ 、エチレンジアミンの濃度 $0.003\text{ mol/L}$ 、ベンゾトリアゾールの濃度 $0.0008\text{ mol/L}$ となるように研磨用組成物を調製した。次いで、過酸化水素の濃度が表4に示すようになるように過酸化水素を加え、研磨用組成物を調製した。該

研磨用組成物を用いて実施例1と同様に研磨試験を行った。

【0076】研磨試験の結果を表4に示す。試験結果より過酸化水素の含有量を増すと共に、銅膜の研磨速度は大きくなり、一方、タンタル膜、絶縁膜の研磨速度は、ほぼ一定か、若しくは、若干低下することがわかった。

【0077】

【表4】

No.	過酸化水素	Cu研磨速度 Å/min	Ta研磨速度 Å/min	TEOS研磨速度 Å/min	Cu面状態
45	0.5	150	500	200	○
46	1	250	450	200	◎
47	3	500	430	200	◎
48	10	1000	430	200	◎
49	30	1300	430	200	◎
50	50	1300	450	200	◎

【0078】実施例5：1研用として、コロイダルシリカ100g/L、グリシン0.1mol/L、および、過酸化水素6g/Lを含有させた研磨用組成物を準備した。この1研用研磨用組成物を用い、銅配線形成用のCMPテストウエハ（SEMATECH製、926ウエハ、15000Åの銅膜形成）の銅膜部分を約13000Å研磨除去した。次いで、実施例1のNo. 28に示される研磨用組成物を用意し、先ず、過酸化水素を添加\*

研磨条件：

研磨機 AVANTI472（IPEC Westech社製）

研磨パッド IC-1000（Rodel Nitta社製）

プラテン回転数 30 rpm

キャリアー回転数 30 rpm

荷重 3.0 psi

研磨用組成物供給速度 150ml/L

【0080】次いで、センターチップ幅50mの銅配線部のディッシングをプロファイラー（KLA-Tencor製、P-2）を用い測定した。その結果、ディッシング量は350Åであった。

【0081】比較例1：実施例5と同様に、1研用の研磨用組成物を準備し、銅配線形成用のCMPテストウエハの銅膜部分を約13000Å研磨除去した。次いで、実施例5と同じ2研用の研磨用組成物（過酸化水素含有）を用意し、除去すべき銅膜部分を全て研磨し、更に、連続して除去すべきタンタル膜部分を全て研磨したところで2研を終えた。なお、研磨条件は実施例5と同様である。ディッシングを測定した結果、ディッシング量は1400Åであった。

【0082】比較例2：実施例5で用いたものと同じ1研用の研磨用組成物を準備し、該研磨用組成物を用いて銅配線形成用のCMPテストウエハの銅膜部分を研磨し、除去すべき銅膜部分を全て研磨除去し終えた時点で※40

\*させ、除去すべき銅膜部分を全て研磨したところで2研を終えた。次に、過酸化水素を混合させない以外は2研用で用いた研磨用組成物と同一の研磨用組成物を使用してタンタル膜のみを研磨し、除去すべきタンタル膜部分を全て研磨したところで3研を終えた。

【0079】なお、何れの研磨も下記研磨条件で行った。

※研磨を終了した。次いで、実施例5と同じ3研用の研磨用組成物（過酸化水素なし）を用意し、これにより除去すべきタンタル膜部分を全て研磨したところで2研を終えた。なお、研磨条件は実施例5と同様である。ディッシングを測定した結果、ディッシング量は2200Åであった。

【0083】

【発明の効果】本発明の研磨用組成物は、銅膜およびタンタル含有化合物を含む半導体装置製造に係るCMP工程中において、タンタル含有化合物に対する高い研磨速度と銅膜に対する耐腐食性に優れた2研用および3研用に好適な研磨組成物を提供できる。また、本発明の研磨方法は、2研においては適量の過酸化水素を添加し、3研においては過酸化水素を除くように、該研磨用組成物における過酸化水素量を巧みに制御設定することにより良好なディッシング状態を現出できる研磨方法を提供できる。

フロントページの続き

(72)発明者 北村 忠浩

愛知県西春日井郡西枇杷島町地領2丁目1  
番地の1 株式会社フジインコーポレー  
テッド内

Fターム(参考) 3C058 AA07 CB02 CB10 DA02 DA12  
DA17